

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-93701

(P2000-93701A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

B 0 1 D 7/00

B 0 1 D 7/00

4 D 0 7 6

C 0 7 B 63/00

C 0 7 B 63/00

H 4 H 0 0 6

C 0 7 C 46/10

C 0 7 C 46/10

50/18

50/18

C 0 7 D 215/30

C 0 7 D 215/30

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-272147

(22) 出願日

平成10年9月25日 (1998.9.25)

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

(71) 出願人 593167768

大阪油化工業株式会社

大阪府枚方市春日西町2丁目27番33号

(72) 発明者 副田 眞日止

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番

地の80新日鐵化学株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100082739

弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

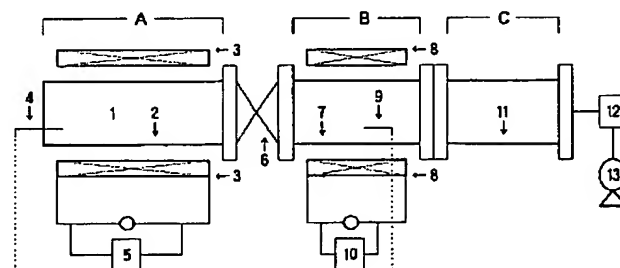
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 昇華精製方法及び装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 熱安定性に乏しい固体材料を効率よく昇華精製する方法及び装置を提供する。

【解決手段】 昇華精製可能な固体材料を、筒状の金属材料から構成される昇華部及び捕集部を有する昇華精製装置の昇華部に装入し、電磁誘導加熱により昇華部の筒状の金属材料を発熱させて昇華させ、電磁誘導加熱により捕集部の筒状の金属材料を発熱させて温度調整したゾーンを有する捕集部に導入し、目的の昇華性物質を捕集する方法。昇華部Aの筒状の金属材料2の1層が磁性金属材料であり、外周には電磁誘導式で発熱させる誘導コイル3を有し、昇華部の下流側には温度の異なる複数のゾーンを有する捕集部B、Cが設けられ、1つのゾーンは筒状の金属材料の1層が磁性金属材料であり、外周には電磁誘導式で発熱させる誘導コイル8とを有し、昇華部と捕集部との間には下流側に向かって温度がほぼ階段状に低下する温度勾配を設けてなる装置。



A : 昇華部  
B, C : 捕集部  
1 : 昇華室  
2, 7, 11 : 筒状体  
3, 8 : 誘導コイル  
5, 10 : 温度調節計

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 昇華精製可能な固体材料を、筒状の金属材料から構成される昇華部及び捕集部を有する昇華精製装置の昇華部に装入し、電磁誘導加熱により昇華部の筒状の金属材料を発熱させて昇華させ、これを電磁誘導加熱により捕集部の筒状の金属材料を発熱させて温度調整したゾーンを少なくとも1つ有する捕集部に導入し、目的の昇華性物質を捕集することを特徴とする昇華精製方法。

【請求項2】 筒状の金属材料から構成される昇華部及び捕集部を有する昇華精製装置において、昇華部の筒状の金属材料の少なくとも1層が磁性金属材料であり、その外周にはこれを電磁誘導式で発熱させるための誘導コイルを有し、昇華部の下流側には温度の異なる複数のゾーンを有することのできる捕集部が設けられ、その少なくとも1つのゾーンは筒状の金属材料の少なくとも1層が磁性金属材料であり、その外周にはこれを電磁誘導式で発熱させるための誘導コイルとを有しており、昇華部と捕集部との間には下流側に向かって温度がほぼ階段状に低下する温度勾配を設けてなる昇華精製装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、昇華精製方法及びこれに用いる昇華精製装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 常圧又は減圧下で分解することなく蒸留できる固体は、適当な温度と圧力のもとでは、原理的には全て昇華精製することができると知られているが、昇華速度が遅いこと、精製効率が低いことからごく限られた固体の精製に使用されているに過ぎない。しかしながら、蒸留や再結晶精製が困難な固体の精製には有用であり、特に沸点付近の温度では分解が生ずるような化合物の精製には有用である。このための昇華精製装置としては、実験室的な装置は「実験化学講座」等の一般的な文献に記載されているが、工業的な装置については、特開平6-263438号公報、特開平7-24205号公報等にいくつか示されている。

【0003】 昇華精製装置には、その形状から垂直型、水平型等があり、昇華方法からガス随伴型昇華装置、真空昇華装置等などに大別される。これらを適宜組み合わせることにより、様々な昇華精製装置が作られ、精製すべき昇華性物質の熱安定性、その蒸気圧と蒸発の容易性、精製量、収率、目的物質の純度などにより、昇華精製装置の種類が選択される。

【0004】 しかしながら、このような従来の昇華精製装置では、精製すべき固体が比較的少量である場合、これを短時間で加熱して昇華させることが困難であり、この間に精製すべき固体が分解したり、変性する可能性が増大する。また、昇華部及び捕集部の温度をある一定範囲にわたって正確に制御することも困難であり、このた

め分解又は変性が生じるだけでなく、十分純度が向上しない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、微量から多量の供給原料を均一にしかも短時間に加熱すると共に、その加熱温度を精度高く制御でき、それによって熱安定性に乏しい固体材料を効率よく昇華精製する方法及び装置を提供することにある。

## 【0006】

10 【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、昇華精製可能な固体材料を、筒状の金属材料から構成される昇華部及び捕集部を有する昇華精製装置の昇華部に装入し、電磁誘導加熱により昇華部の筒状の金属材料を発熱させて昇華させ、これを電磁誘導加熱により捕集部の筒状の金属材料を発熱させて温度調整したゾーンを少なくとも1つ有する捕集部に導入し、目的の昇華性物質を捕集することを特徴とする昇華精製方法である。

20 【0007】 また、本発明は筒状の金属材料から構成される昇華部及び捕集部を有する昇華精製装置において、昇華部の筒状の金属材料の少なくとも1層が磁性金属材料であり、その外周にはこれを電磁誘導式で発熱させるための誘導コイルを有し、昇華部の下流側には温度の異なる複数のゾーンを有することのできる捕集部が設けられ、その少なくとも1つのゾーンは筒状の金属材料の少なくとも1層が磁性金属材料であり、その外周にはこれを電磁誘導式で発熱させるための誘導コイルとを有しており、昇華部と捕集部との間には下流側に向かって温度がほぼ階段状に低下する温度勾配を設けてなる昇華精製装置である。

30 【0008】 本発明で昇華精製する固体材料は、格別の制限はないが、昇華精製温度付近では、分解又は変質（結晶形の変質等を含む）する恐れのある固体材料に特に、有効であり、例えば微量の不純物や結晶形の相違又は変形が大きな影響を与えたりすることの多い電気、電子材料用、発光材料等の光学材料用の固体材料に対し有効である。このような物質としては、エレクトロルミネセンス素子材料、半導体素子材料などが挙げられる。しかし、これらに限られるものではなく、アントラキノ、無水ピロメリット酸等の通常の用途に用いられることの多い固体材料に対しても適用できることは当然である。

【0009】 電磁誘導式の加熱装置は、導電性の金属材料の周りに配置されたコイルに低周波交流電流を流すことにより発熱を生じさせるものであればよい。電流の周波数は50～500Hzが一般的であり、商用周波数で差し支えない。

50 【0010】 本発明で用いる昇華精製装置は、途中で径や断面形状が異なってもよい筒状であり、精製されるべき固体材料の流れの方向にしたがって、上流側に昇華部、下流側に捕集部を有する。そして、昇華部及び捕集

部の少なくとも一部は、電磁誘導加熱できるように、その部分の筒状体が導電性の金属材料から構成されており、その周囲にはコイルが配置されている。

#### 【0011】

【発明の実施の態様】図1は、本発明の昇華性物質の精製方法を実施するための精製装置の一例を示す断面図であり、それぞれ直列に連結された昇華部A、捕集部B及び捕集部Cからなる。

【0012】昇華部Aは、内部に昇華室1を形成し、しかも誘導電流により自ら発熱する金属材料製の筒状体2、筒状体2の外周を囲む誘導コイル3、熱電対4及び温度調節器5を備えている。誘導コイル3は、交流電源に接続され、熱電対4と接続している温度調節器5により、供給電力が制御される。この部分の筒状体2の形状は、これを横に置く場合は円筒を長さ方向に半分に分割したような半円筒形状とし、平らな面を下面すること  
10  
が、原料である固体材料を所定位置に装入、設置できるので好ましい。また、筒状体2の材質は導電性の筒状の金属材料から形成されるが、筒状体2が1層の金属材料から構成されていても、2層以上の金属材料から構成されていても、少なくとも1層の金属材料と他の非金属材料から構成されていても差し支えない。しかしながら、少なくとも1層は誘導電流により自ら発熱する金属材料である必要があり、それは磁性体であることが好ましい。

【0013】精製する固体材料は粉末等の形で連続的に昇華室に装入してもよいが、ボート等に乗せて間欠的に装入することが簡便である。固体材料が熱により変質しやすい場合は、連続的に装入したり、少量づつ間欠的に装入することがよい。

【0014】加熱は電力を供給することにより行うが、可及的短時間で昇華温度に達するように電力供給量を制御する。なお、熱容量を小さくすることも昇温速度を早めるため有効であるので、必要以上に筒状体2の径を大きくしたり、肉厚を厚くしないことが有利である。

【0015】昇華部Aの下流側には、それより温度が低く保たれる捕集部が設けられる。この捕集部は複数のゾーンを有することが好ましく、少なくとも1つのゾーンは誘導加熱可能とされている。図面では誘導加熱可能とされた捕集部Bのゾーンと、そうではない捕集部Cのゾーンが設けられており、捕集部Bはバタフライ弁6を介して昇華部Aと連結している。捕集部Bは金属材料製の筒状体7、その外周を囲む誘導コイル8、熱電対9及び温度調節器10から構成されて誘導加熱可能とされている。この捕集部Bの加熱構造については、昇華部Aと同様な構造が適用できる。そして、捕集部Bの下流側には、捕集部Cが連結されている。

【0016】図面では、この捕集部Cは筒状体11からなるが、その外周は保温されていても、冷却されていても、あるいは空気と接触していても差し支えない。ま  
50

た、図面とは異なり、捕集部Bの上流側に置かれてもよい。また、誘導加熱可能とされた捕集部Bは、1段であっても2段以上であってもよいが、目的物として捕集すべき物質が1種類である場合は、それを捕集する部分だけを誘導加熱可能とすることでもよい。誘導加熱する捕集部Bは、捕集すべき物質が一定以上の純度で捕集されるように温度を制御され、しかも一定の温度に保たれた所定長さのゾーンを有するようにされる。すなわち、昇華部と捕集部にかけて、誘導加熱により温度がほぼ一定とされたゾーンが2つ以上あり、下流側に向かって順次温度が低下するようにされる。そして、最も下流側の捕集部の出口は、トラップ12を介して真空ポンプ13につながっている。

【0017】以下、上記の昇華精製装置を用いて、不純物を含有する昇華性物質を精製する方法について説明する。なお、説明の便宜上、固体原料には、昇華性成分として目的の昇華性物質とそれより昇華温度の低い昇華性不純物が含まれる場合について説明する。

【0018】図1の昇華精製装置において、原料である固体材料を昇華室1に装入し、交流電源から誘導コイル3に交流電流を通じると、昇華部Aの金属材料からなる筒状体2が電磁誘導加熱により発熱し、装入原料が昇華温度に達する。昇華温度は沸点以下であるが、融点以上であっても、融点以下であっても差し支えなく、所定の蒸気圧が得られる温度であればよい。通常、この蒸気圧は1〜700mmHg程度である。筒状体2の温度制御は、熱電対4により昇華部Aの内部温度を測定し、温度調節器5で交流電源をオン・オフしたり、インバータ制御することなどにより、設定温度を保持することができる。  
20  
昇華部Aで溶融した装入原料のうち昇華性物質は昇華し、捕集部Cの後方にある真空ポンプ13の吸引力により、昇華ガスとなってバタフライ弁6を通して捕集部Bへ移動する。装入原料に含まれる非昇華性不純物は、昇華室1の底部に釜残として残る。

【0019】捕集部Bへ移動した昇華ガスは、目的の昇華性物質の融点以下で昇華ガスに含まれる不純物の凝固温度以上の温度に保持された筒状体7で冷却され、筒状体7の内壁に目的物質のみが凝縮され、捕集される。捕集部Bにおける発熱とその温度制御は、昇華部Aと同様に行うことができる。この温度は、不純物の露点以上の温度であって、可及的に低い温度とすることが望ましいが、不純物が多数あり、微量の混入が許容される不純物であれば、更に温度を低く設定することも可能である。昇華精製作業の終了後は、捕集部Bを取り外すなどして、目的の昇華性物質を回収する。

【0020】本発明の昇華精製装置において、昇華部A及び捕集部Bを構成する筒状体2、7は、電磁誘導加熱により発熱させるため、それを構成する筒状の金属材料の全体が金属材料製であるか、あるいは2層以上の層で形成され、1層以上が金属材料製であるかする必要があ  
50

るが、その内少なくとも1層が磁性金属材料製であることが望ましい。このような磁性金属材料としては、一般に鉄が用いられるが、耐熱性と防食性の観点からステンレスを用いることも可能である。

【0021】筒状体2及び7を電磁誘導加熱させるために用いられる誘導コイル3、8及び温度調節器5、10には、従来から公知の電磁誘導加熱装置に用いられるものでよい。誘導コイル3及び8は、筒状体2、7を均一に加熱するため、その外周を所定の長さで囲むように設置することが肝要である。

【0022】このように、電磁誘導加熱により筒状体2及び7を発熱させることにより、昇華部A及び捕集部Bの一定のゾーン全体を均一に発熱させることができ、例えば室温から400℃に上げるのに数分～30分程度と昇温速度が大きく、また温度制御の精度も高くすることができる。

【0023】捕集部Bにおいては、目的の昇華性物質のみを凝縮、捕集し、原料中の不純物をガス状のまま通過させ、捕集部Bと直結している捕集部Cでこの不純物を凝縮、捕集する。したがって、捕集部Cは、通常行われる空冷又は液冷等により所定の温度、例えば室温程度に冷却できるようにすることによりよい。

【0024】これらの昇華部A、捕集部Bと捕集部Cとの間には、下流側に向かって温度がほぼ階段状に低下する温度勾配を設けることが、目的物の純度を上げると共に回収歩留を高くするために必要である。なお、階段状とは、昇華精製装置でのガスの流れ方向に、温度がほぼ一定のゾーンが複数あることをいい、連続的に温度が低下するゾーンを有することを除外しない。そして、温度がほぼ一定のゾーンの長さは、一定組成の捕集容量を確保する観点から定められる。

【0025】昇華精製の精製速度を上げるには、精製装置内を減圧にして目的物の昇華速度を上げることが好ましく、図1に示すように、捕集部Cの末端側に真空ポンプ13等を設けることがよい。また場合によっては、昇華部Aの入口方向から窒素ガス等の随伴ガスを供給し、この随伴ガスにより昇華速度を高めることもできる。

【0026】なお、上記の昇華精製方法の説明では、昇華性成分として目的の昇華性物質とそれより昇華温度又は沸点の低い昇華性不純物が含まれる場合について説明したが、昇華性不純物の沸点が目的の昇華性物質より高いものである場合は、先ず捕集部Bで昇華性不純物が捕集され、次いで捕集部Cで目的の昇華性物質が捕集されることになる。しかし、目的とする昇華性物質が捕集される捕集部は、誘導加熱可能な捕集部とすることがよく、不純物を捕集する捕集部は誘導加熱可能でなくてもよい。

【0027】また、上記の実施の態様においては、昇華部Aと、捕集部が2つの異なる温度ゾーンを有する、すなわち電磁誘導式で発熱させて温度調整する1つの捕集

部Bと、通常の冷却法による1つの捕集部Cを備えた昇華精製装置の例を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0028】例えば、この捕集部BがB1、B2のように異なった温度ゾーンが2つあるものなどのように、異なった温度ゾーンに調整した電磁誘導式で発熱させて温度調整する捕集部が2つ以上あり、合計3つ以上の異なる温度ゾーンを有する捕集部を備えたものであってもよい。上記例示の場合も、昇華部Aと、捕集部B1、B2と、捕集部Cとの間には、下流側に向かって温度がほぼ階段状に低下する温度勾配を設けることにより、3つの異なる温度ゾーンを有する捕集部で、昇華ガス中の各成分をその融点に応じて分縮させることが可能となる。場合によっては、捕集部Cを省略して、2以上の電磁誘導式で発熱させて温度調整する捕集部のみで目的物質と不純物等の他成分を分縮させることも可能である。

【0029】昇華精製装置に用いる筒状体等の径や長さは、昇華性物質の種類や処理量により適宜決めればよいが、本発明の昇華精製装置は微量から多量の昇華性物質を処理することができ、また昇華温度が100℃程度の比較的低い物質から600℃程度の高温の物質までも昇華精製が可能である。さらに、精製装置を減圧にすることにより低温での昇華も容易となり、不安定な昇華性物質の精製にも適している。

【0030】

【実施例】以下、実施例に基づき、本発明の具体例を説明する。

実施例1

8-ヒドロキシキノリンと硫酸アルミニウムとの反応によって得られた純度99%程度の粗製8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（以下、A1q3という）を、図1に示す昇華精製装置により精製した。昇華部Aには、長さ方向に半割りにした100mmφ、長さ200mmのステンレス管を用い、捕集部BとCには、それぞれ50mmφ、長さ200mmのステンレス管を用いた。昇華部Aと捕集部Bはバタフライ弁6を介して連結し、捕集部BとCはフランジを介して直結した。交流電源は200V、60Hzとし、温度調節器5、10にインバータを用いた。昇華部AにA1q3を7g 装入し、筒状体2の温度を360℃、筒状体7の温度を200℃とし、捕集部Cの外周は室温の空気に接触させてほぼ室温に維持すると共に、真空ポンプ13により精製装置内を2Torrに減圧した。捕集部Bから回収された精製A1q3は純度99.99%以上、その歩留は約50%であった。また、捕集部Cから分解生成物と見られるものを10%程度回収したが、残りは装置の器壁に付着していた。

【0031】実施例2

実施例1と同様の装置の昇華部Aには、長さ方向に半割りにした300mmφ、長さ500mmの炭素鋼管を用い、捕集部Bには100mmφ、長さ500mmの炭素鋼管を用

い、捕集部Cには100mmφ、長さ500mmのステンレス管を用いた。昇華部Aと捕集部B及び捕集部Bと捕集部Cとはフランジを介して直結した。筒状体2の温度を400℃とし、装入量を100gとした以外は実施例1と同様にして、純度99.99%以上の精製A1q3を歩留68%で得た。

#### 【0032】実施例3

筒状体7の温度を380℃とした以外は実施例2と同様にして、純度99.99%以上の精製A1q3を歩留78%で得た。

#### 【0033】実施例4

粗製アントラセンの接触気相酸化によって得た純度92%の粗製アントラキノン、実施例2と同様な精製装置を用いて精製した。昇華部Aに粗製アントラキノン150g装入し、筒状体2の温度を300℃、筒状体7の温度を150℃とし、捕集部Cの外周は室温の空気に接触させてほぼ室温に維持すると共に、真空ポンプ13により精製装置内を200Torr(200mmHg)に減圧した。捕集部Bから回収された精製アントラキノンは純度98%以上、その歩留は約83%であり、昇華部Aに昇

た。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明の昇華精製方法によれば、不純物を含む昇華性物質を電磁誘導加熱により昇華させると共に、電磁誘導により特定温度に保持された捕集部で目的の昇華性物質のみを選択的に捕集することにより、安定性の低い物質でも高純度の製品を高い製品歩留で得ることが可能になる。また、精製装置も微量のものから多量のものまで取り扱うことができ、温度制御の精度が高いうえ、精製時間を短縮できるので、精製装置の生産性も高い。

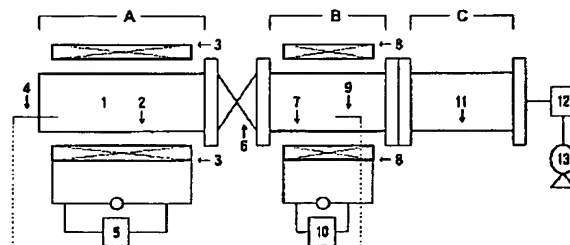
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の昇華性物質の精製方法を実施するための精製装置の一例を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

|        |   |       |
|--------|---|-------|
| A      | : | 昇華部   |
| B、C    | : | 捕集部   |
| 1      | : | 昇華室   |
| 2、7、11 | : | 筒状体   |
| 3、8    | : | 誘導コイル |
| 5、10   | : | 温度調節計 |

【図1】



|     |   |     |        |   |       |
|-----|---|-----|--------|---|-------|
| A   | : | 昇華部 | 2、7、11 | : | 筒状体   |
| B、C | : | 捕集部 | 3、8    | : | 誘導コイル |
| 1   | : | 昇華室 | 5、10   | : | 温度調節計 |

フロントページの続き

- (72)発明者 堀田 修平  
大阪府枚方市春日西町2丁目27番33号 大阪油化工業株式会社内
- (72)発明者 城下 満  
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80新日鐵化学株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4D076 AA07 AA14 AA22 BD05 CA19  
CB05 CD22 DA23 EA03X  
EA03Y EA12X EA12Y EA14X  
EA14Y FA02 FA12  
4H006 AA02 AA04 AD17 BD82